

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000661

International filing date: 20 January 2005 (20.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-013848
Filing date: 22 January 2004 (22.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 2 2 日

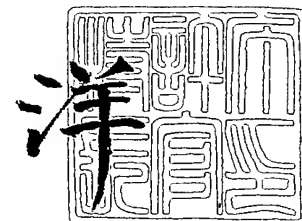
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 1 3 8 4 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 1 3 8 4 8]

出 願 人
Applicant(s): 出光興産株式会社
ダイセン・メンブレン・システムズ株式会社
株式会社奥村組

2 0 0 4 年 1 2 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 XIDK1604A
【提出日】 平成16年 1月22日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B01D 61/14
B01D 36/00
B01D 37/00

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
【氏名】 村本 隆久

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
【氏名】 吉岡 好之

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
【氏名】 西井 正博

【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区新宿 1 丁目 3 4 番 1 5 号
【氏名】 宮崎 泰光

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区松崎町 2 丁目 2 番 2 号
【氏名】 亀田 茂

【特許出願人】
【識別番号】 000183646
【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 594152620
【氏名又は名称】 ダイセン・メンブレン・システムズ株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000140292
【氏名又は名称】 株式会社奥村組

【代理人】
【識別番号】 100086759
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 喜平
【電話番号】 03-5256-6866

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 013619
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0200131

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

難分解性物質を含有する汚染水に対して無機系吸着剤を添加し、
当該無機系吸着剤を添加した汚染水をろ過膜によりろ過する処理を含むことを特徴とする難分解性物質を含有する汚染水の処理方法。

【請求項 2】

難分解性物質を含有する汚染水を逆浸透膜に通過させて汚染水を分離処理し、
当該逆浸透膜を通過しなかった液分に対して無機系吸着剤を添加し、
当該無機系吸着剤を添加した液分をろ過膜によりろ過する処理を含むことを特徴とする難分解性物質を含有する汚染水の処理方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法において、
前記汚染水を逆浸透膜に通過させて分離処理するにあたり、
当該逆浸透膜を通過しなかった液分の少なくとも一部を、難分解性物質を含有する汚染水に添加して、再度逆浸透膜を通過させるようにすることを特徴とする難分解性物質を含有する汚染水の処理方法。

【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 の何れかに記載の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法において、
前記ろ過膜によりろ過する処理によつてろ過膜を通過しなかった濃縮物に対して光照射して、当該濃縮物を分解処理することを特徴とする難分解性物質を含有する汚染水の処理方法。

【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 4 の何れかに記載の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法において、
前記ろ過膜が限外ろ過膜であることを特徴とする難分解性物質を含有する汚染水の処理方法。

【請求項 6】

請求項 1 ないし請求項 5 の何れかに記載の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法において、
前記無機系吸着剤が、酸化チタン、ゼオライト、酸性白土、活性白土、珪藻土、金属酸化物及び金属粉末よりなる群から選ばれた一種又は二種以上であることを特徴とする難分解性物質を含有する汚染水の処理方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】難分解性物質を含有する汚染水の処理方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ダイオキシン類やその他の内分泌攪乱性物質等の難分解性物質を含有する汚染水を処理する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

我が国においては、平成11年にダイオキシン対策特別措置法が制定され、かかるダイオキシン対策特別措置法において、ダイオキシン類の排出基準は10pg-TEQ/L以下と規制されている。その一方、焼却炉解体工事排水や産業排水や土壌浸出水等は、かかる基準を大きく上回る高濃度のダイオキシン類が含まれる場合があるため、その低減化処理技術ないし除去技術の開発が強く望まれている。

【0003】

また、ダイオキシン類以外のビスフェノール等の内分泌攪乱性物質（いわゆる環境ホルモン。内分泌攪乱化学物質ともいう）や、トリクロロエタンに代表される各種有機塩素化合物も難分解性な物質であり、それらの排出基準が定められている一方、前記したダイオキシン類等と同様に、低減化処理技術ないし除去技術の開発が強く望まれている。

【0004】

これらの難分解性物質を含有する排水（汚染水）の当該物質の除去としては、例えばダイオキシン類の除去として、排水を直接、オゾン、光分解、過酸化水素によるダイオキシンの化学的分解、微生物による分解、吸着剤や凝集剤を用いた分離除去等が行われている。しかしながら、このような分離除去技術は、希釈液を直接処理することになるため、効率が悪く、大きな設備投資が必要となっていた。また、排水が高濃度に汚染されている場合には、排出基準を満足することができない場合があり、好ましい手段とはいえなかった。

【0005】

一方、汚染水に対して沈降処理する工程、平均孔径が10～100μmのネットでろ過処理する工程、その透過液を光触媒粉末の存在下、紫外線照射して接触分解する工程、次いで限外ろ過膜で処理する工程を行う排水処理方法についての技術が報告されている（例えば、特許文献1）。

また、排水に対して、逆浸透膜（RO膜）で分離処理を施した後、濃縮液を活性酸素により酸化分解する酸化処理工程に導入する処理方法についても提案されている（例えば、特許文献2及び特許文献3）。

【0006】

【特許文献1】特開2003-144857号公報

【特許文献2】特開平11-347591号公報

【特許文献3】特開2000-354894号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、前記した特許文献1に開示されるような技術は、スケールが少ない排水では、金属メッシュ上にスケール沈着の膜層が形成されないため、ダイオキシンを含む微粒子のスケールや溶解したダイオキシンが金属メッシュを透過してしまい、処理が不十分となる場合があった。

また、特許文献2や特許文献3に開示される技術にあつては、汚染水中に遊離塩素が存在する場合には、これを中和するために重亜硫酸塩等の還元性物質を過剰に加える必要がある一方、この重亜硫酸塩等が酸化分解を阻害してしまうため、難分解性物質の分離除去を効率的に行う手段とはいえなかった。

【0008】

従って、本発明の目的は、焼却炉解体工事排水や産業排水や土壌浸出水等の汚染水に含まれるダイオキシン類等の難分解性物質を除去して無害化するにあたり、遊離塩素を中和する重亜硫酸塩等の還元性物質を含む排水にも適用できるとともに、含有される難分解性物質の性状に制限されず、効率よく低コストで無害化することが可能な難分解性物質を含有する汚染水の処理方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 9】

前記の目的を達するために、本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法は、難分解性物質を含有する汚染水に対して無機系吸着剤を添加し、当該無機系吸着剤を添加した汚染水をろ過膜によりろ過する処理を含むことを特徴とするものである。

【0 0 1 0】

本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法は、汚染水を無害化処理するにあたって、汚染水に対して無機系吸着剤を添加して難分解性物質を当該吸着剤に吸着させた状態でろ過膜によりろ過処理するようにしており、反応系中に酸化分解反応を含むこともないため、重亜硫酸塩等の還元剤を含む排水にも適用できるとともに、含有される難分解性物質の性状に制限されず、効率よく低コストで難分解性物質を含む汚染水を無害化処理することができるものである。

ここで、無機系吸着剤の例としては、酸化チタン、ゼオライト、酸性白土、活性白土、珪藻土、金属化合物、金属粉末等が挙げられる。

また、適用できるろ過膜の種類としては、例えば、限外ろ過膜（UF膜）、ナノフィルタ膜（NF膜）、精密ろ過膜（MF膜）等が挙げられる。

【0 0 1 1】

本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法は、難分解性物質を含有する汚染水をあらかじめ逆浸透膜に通過させて汚染水を分離処理した後、逆浸透膜を通過しなかった液分に対して無機系吸着剤を添加し、無機系吸着剤を添加した液分をろ過膜によりろ過する処理を含むようにしてもよい。

この本発明によれば、汚染水に対して逆浸透膜を用いて分離処理を施すようにしているので、無機系吸着剤を添加する前段階において処理する排水量が少なくなるため、無機系吸着剤の添加量を軽減することができるとともに、廃棄物の低容化にも繋がることになる。また、無機系吸着剤を添加するにあたり、無機系吸着剤の添加量が少なくなるため、吸着剤を添加する工程や、その後の膜によるろ過工程における設備の小型化を図ることができる。

そして、逆浸透膜による分離処理と、限外ろ過膜等の膜ろ過処理を併用すれば、汚染水からの難分解性物質の除去をより効率的に行うことができる。

【0 0 1 2】

本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法は、前記した汚染水を逆浸透膜に通過させて分離処理するにあたり、当該逆浸透膜を通過しなかった液分の少なくとも一部を、難分解性物質を含有する汚染水に添加して、再度逆浸透膜を通過させるようにすることが好ましい。

この本発明によれば、逆浸透膜により分離処理を行うにあたり、逆浸透膜を通過しなかった液分の少なくとも一部を、難分解性物質を含有する汚染水に添加して、再度逆浸透膜を通過させるようにしているので、逆浸透膜による分離処理において難分解性物質が可能な限り除去されることとなる。

【0 0 1 3】

本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法は、前記ろ過膜によりろ過する処理によってろ過膜を通過しなかった濃縮物に対して光照射して、当該濃縮物を分解処理することが好ましい。

この本発明によれば、ろ過膜によりろ過する処理によってろ過膜を通過しなかった濃縮物に対して光照射して、濃縮物を分解処理するようにしているので、ろ過処理により除去できなかった難分解性物質についても可能な限り除去されることになる。

ここで、光照射としては、例えば、紫外線照射等が挙げられる。また、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、エキシマレーザー、自然光、蛍光灯等の光源を用いることができる。

【0014】

本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法は、前記ろ過膜が限外ろ過膜であることが好ましい。

この本発明によれば、ろ過膜が限外ろ過膜であるので、ダイオキシン類を吸着している微細な吸着剤や、水に不溶のダイオキシン類等の微細粒子を十分に除去できるとともに、操作性もよく、また低コストで処理を行うことができるため経済的にも好ましい。

また、無機系吸着剤による吸着処理と限外ろ過膜による膜ろ過処理を組み合わせているので、難分解性物質の分離処理がより効率的に行われることになる。

【0015】

本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法は、前記無機系吸着剤が、酸化チタン、ゼオライト、酸性白土、活性白土、珪藻土、金属酸化物及び金属粉末よりなる群から選ばれた一種又は二種以上であることが好ましい。

この本発明によれば、無機系吸着剤の種類を特定のものに限定したので、無機系吸着剤の添加による汚染水の難分解性物質の吸着除去がより一層効率的に行われることとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法は、難分解性物質を含有する汚染水に対して、必要により逆浸透膜に通過させて処理した後、無機系吸着剤を添加して膜によりろ過するものであるが、本発明によって無害化処理できる難分解性物質の例としては、土壌やヘドロ中の有害な汚染物質であるダイオキシン類や他の内分泌攪乱性物質や発癌性物質等が挙げられる。

【0017】

ここで、ダイオキシン類としては、例えば、ハロゲン化ジベンゾジオキシン類やハロゲン化ジベンゾフラン類、PCB類（特に、オルト位以外に塩素原子が置換したコプラナーPCB類）等が挙げられる。

ハロゲン化ジベンゾジオキシン類の例としては、2, 3, 7, 8-テトラクロロジベンゾ-P-ジオキシン、1, 2, 3, 7, 8-ペンタクロロジベンゾ-P-ジオキシン、1, 2, 3, 4, 7, 8-ヘキサクロロジベンゾ-P-ジオキシン、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-ヘプタクロロジベンゾ-P-ジオキシン、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-オクタクロロジベンゾ-P-ジオキシン等が挙げられる。

【0018】

ハロゲン化ジベンゾフラン類の例としては、2, 3, 7, 8-テトラクロロジベンゾフラン、1, 2, 3, 7, 8-ペンタクロロジベンゾフラン、1, 2, 3, 4, 7, 8-ヘキサクロロジベンゾフラン、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-ヘプタクロロジベンゾフラン、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-オクタクロロジベンゾフラン等が挙げられる。

【0019】

PCB類（特に、オルト位以外に塩素原子が置換したコプラナーPCB類）の例としては、3, 3', 4, 4', 5-テトラクロロビフェニル、3, 3', 4, 4', 5-ペンタクロロビフェニル、3, 3', 4, 4', 5, 5'-ヘキサクロロビフェニル等が挙げられる。

【0020】

ダイオキシン類以外の内分泌攪乱性物質や発癌性物質としては、*t*-ブチルフェノール、*n*-ニルフェノール、*o*-クチルフェノール等のアルキルフェノール類や、テトラクロロフェノール、ペンタクロロフェノール等のハロゲン化フェノール類や、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等のビスフェノール類、ベンゾピレン、クリセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフルオランセン、ピセン等の多環芳香族炭化水素、ジブチルフタレート、ブチ

ルベンジルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート等のフタル酸エステルが挙げられる。

【0021】

また、前記したダイオキシン類、PCB類のほか、ジクロロプロパン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロエチレン等の難分解性有機ハロゲン化合物も、本発明の方法により除去処理することができる。

【0022】

本発明は、前記したような難分解性物質を含有する汚染水に対して無機系吸着剤を添加し、かかる無機系吸着剤を添加した汚染水を分離膜によりろ過する処理を含むものであるが、汚染水をあらかじめ逆浸透膜に通過させて汚染水を処理して、かかる逆浸透膜を通過しなかった液分に対して無機系吸着剤を添加して、無機系吸着剤を添加した液分をろ過膜によりろ過することが好ましい。

【0023】

[逆浸透膜による分離処理]

逆浸透膜(RO膜)の構成材料としては、ポリアミド系(架橋ポリアミド系や芳香族ポリアミド系等を含む)、脂肪族アミン縮合物系、複素環ポリマー系、酢酸セルロース系、ポリエチレン系、ポリビニルアルコール系、ポリエーテル系等の樹脂材料が挙げられる。

【0024】

逆浸透膜の膜形態としては、特に制限はなく、非対称膜、あるいは複合膜とすることができる。

また、膜モジュールとして、平膜型、中空糸型、スパイラル型、円筒型、ブリーツ型等を適宜採用することができる。

【0025】

逆浸透膜の脱塩率(塩化ナトリウム排除率)としては、特に制限はないが、概ね95%以上の選択性のものを使用することが好ましい。

また、この逆浸透膜による膜処理により膜を通過しなかった液分(濃縮水)を再度汚染水に戻して再度膜処理するようにしてもよい。この場合にあって、当該液分の電気伝導度が大きい方が処理できる排水量は多くなるのであるが、ダイオキシン類の濃度も比例して高くなる。この場合、ダイオキシン類の除去率はほぼ一定であるため、ダイオキシン類を基準以下に処理できない場合がある。従って、戻された液分の電気伝導度は、汚染水の電気伝導度に対して、概ね3倍以下とすることが好ましい。

【0026】

[無機系吸着剤による吸着処理]

無機系吸着剤としては、吸着性能を有する無機化合物、例えば、酸化チタン、ゼオライト、酸性白土、活性白土、珪藻土、酸化鉄等の金属化合物、鉄、亜鉛等の金属粉末等が挙げられ、これらの一種を単独で、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができる。

【0027】

吸着剤の添加量は、吸着剤の種類、吸着性能、処理する汚染物の種類や量、及びコスト等を勘案して適宜決定すればよいが、一般に、1~1000ppmとすればよく、10~100ppmとすることが好ましい。

また、汚染物に対する吸着剤の接触時間は、長ければ長い方が吸着効率は向上するが、処理槽の大きさ等を考慮して適宜決定すればよく、例えば、1~2時間程度とすることが好ましい。

【0028】

[ろ過膜による処理]

ろ過膜による処理において、膜分離に使用される膜の種類としては、分離性能を有するものであれば特に制限はないが、良好な分離性能、簡便性等の点で、例えば、ナノフィルト膜(NF膜)、限外ろ過膜(UF膜)、精密ろ過膜(MF膜)等を使用することが好ましい。

この中でも、限外ろ過膜（UF膜）を使用することが、ダイオキシン類等を吸着している微細な吸着剤や水に不溶のダイオキシン等の微細粒子を十分に除去することができるとともに、操作性、経済性も良好である。

【0029】

限外ろ過膜（UF膜）の構成材料としては、酢酸セルロース系、ポリアクリロニトリル系、ポリスルフィン系、ポリエーテルサルホン系等の樹脂材料が挙げられる。

また、膜モジュールは、平膜型、中空糸型、スパイラル型、円筒型、プリーツ型等の形式のものを適宜採用することができる。

そして、限外ろ過膜の分画分子量としては、特に制限はないが、3000～15000程度のものを使用すればよい。

【0030】

なお、限外ろ過膜を使用する場合にあっては、当該ろ過膜のろ過能力の低下を防止するために、30～120分に1回、1分間程度逆洗浄を行うことが好ましい。また、かかる逆洗浄を行うにあっては、逆浸透膜で処理した透過水を、逆洗浄を行う水（逆洗浄水）として用いるとよい。逆洗浄水の使用量は、限外ろ過膜を透過する液量の2～8倍程度とすればよい。

そして、この逆洗浄水に対しては、次亜塩素酸ナトリウム等の薬剤を添加することが好ましく、かかる次亜塩素酸ナトリウムの添加量としては、逆洗浄後の残留塩素濃度が1～10mg/Lの範囲内になるように添加すればよい。

【0031】

ナノフィルター膜（NF膜）の構成材料としては、ポリアミド系（架橋ポリアミド系や芳香族ポリアミド系等を含む）、脂肪族アミン縮合物系、複素環ポリマー系、酢酸セルロース系、ポリエチレン系、ポリビニルアルコール系、ポリエーテル系等の樹脂材料が挙げられる。

【0032】

ナノフィルター膜の膜形態としては、特に制限はなく、前記した逆浸透膜と同様に、非対称膜、あるいは複合膜とすることができる。

また、膜モジュールは、平膜型、中空糸型、スパイラル型、円筒型、プリーツ型等の形式のものを適宜採用することができる。

【0033】

精密ろ過膜（MF膜）の構成材料としては、セルロースエステル系、ポリアクリロニトリル系、ポリスルフィン系、ポリエーテルサルホン系等の樹脂材料が挙げられる。また、形式としては、平膜、フィルターカートリッジ、ディスクカートリッジ等を要求に応じて選択すればよい。

精密ろ過膜の孔（細孔）の大きさは、例えば、吸着処理により使用される吸着剤の粒径により適宜決定すればよいが、0.01～1μm程度とすればよい。

【0034】

次に、本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法の実施形態の一例について、図面を用いて説明する。

図1は、本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法の一態様を実施する処理装置1の模式図である。図1に表される処理装置1は、還元性物質投入部10、逆浸透膜処理部20、吸着剤添加部30、膜ろ過処理部40を基本構成とする。

【0035】

〔還元性物質投入部10〕

ダイオキシン類等の難分解性物質を含有する汚染水は、まず、投入タンク11に入れられる。この投入タンク11には、ポンプ13を介して、還元性物質供給部12より重亜硫酸ナトリウムが添加されることにより、汚染水中の遊離塩素が中和される。また、投入タンク11内で汚染水と重亜硫酸ナトリウムは攪拌手段14により混合され、また、汚染水の残留塩素濃度は、図示しない塩素濃度計により測定される。

【0036】

【逆浸透膜処理部 20】

重亜硫酸ナトリウムにより中和された汚染水は、プレフィルター 21 を通過することにより懸濁物質等を除去することができる。そして、プレフィルター 21 を通過した汚染水は、ポンプ 24 を介して逆浸透膜 22 に送られ、当該逆浸透膜 22 で膜処理される。そして、当該逆浸透膜 22 を通過した透過液と膜を通過しなかった液分（濃縮物）に分けられることになる。

このうち、逆浸透膜 22 を通過した透過液は、難分解性物質の含有量が排出基準値以下であるので、外部に排出することができる。

【0037】

また、図 1 に示されるように、逆浸透膜 22 を通過しなかった液分（濃縮物）については、再度、プレフィルター 21 を通過した後の汚染水に混合するようにして、再度膜処理を行う。この場合にあっては、戻される液分の電気伝導度（電気伝導度計 23a で測定）を、汚染水の電気伝導度（電気伝導度計 23b で測定）に対して、液量調節弁 25 により 3 倍以下とすることが好ましい。

このようにして、濃縮物は数回再送されるが、これによっても逆浸透膜 22 を通過しなかった濃縮物は、吸着剤投入部 30 に配設される処理タンク 31 に送られていくことになる。

【0038】**【吸着剤添加部 30】**

吸着剤添加部 30 においては、処理タンク 31 に送られた汚染水の液分（濃縮物）に対して、吸着剤供給部 32 からフィーダー 33 を介して送られてくる無機系吸着剤が添加される。処理タンク 31 内では、汚染水の液分と無機系吸着剤は攪拌手段 34 により混合されることにより、かかる無機系吸着剤の添加により、液分中に残存している難分解性物質が好適に吸着されることになる。

【0039】**【膜ろ過処理部 40】**

無機系吸着剤が添加された汚染物の液分（濃縮物）は、膜ろ過処理部 40 で、ポンプ 43a を通過して限外ろ過膜 41 により膜処理が施される。また、限外ろ過膜 41 による膜処理を行う場合には、当該ろ過膜 41 の逆洗浄を行うようにすれば、ろ過能力の低下を防止することができる一方、かかる逆洗浄を行うにあっては、図 1 に示すように、逆浸透膜処理部 20 で逆浸透膜 22 を通過した透過水を、逆洗浄を行う水（逆洗浄水）として用いてもよい。

そして、この逆洗浄水に対しては、逆洗水タンク 42 からポンプ 43b を介して、薬剤である次亜塩素酸ナトリウムを添加してもよい。

【0040】

限外ろ過膜 41 による膜処理により、汚染物は透過液と濃縮物（逆洗水）に分けられる。このうち、透過液は難分解性物質の含有量が排出基準値以下であるので、外部に排出することができる。一方、濃縮物（逆洗水）は、後記する図 3 及び図 4 に示すように紫外線等の照射による光分解処理や、還元分解処理、酸化分解処理等の各種分解処理を施して無害化した後、廃棄すればよい。

【0041】

図 2 は、本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法の他の態様を実施する処理装置 1a の模式図である。図 2 に表される処理装置 1a は、吸着剤添加部 30、膜ろ過処理部 40 を基本構成としており、図 1 に示した処理装置 1 と比較して、還元性物質投入部 10 と逆浸透膜処理部 20 が除かれており、汚染物に対して逆浸透膜 22 を使用した分離処理を必要としない場合に適用されるものである。

【0042】

従って、図 2 に示された処理装置 1a を使用するには、前記した図 1 の処理装置 1 における吸着剤添加部 30 及び膜ろ過処理部 40 で説明した手法に準ずればよい。

すなわち、汚染水に投入された処理タンク 31 に対して、供給部 32 からフィーダー 3

3を介して送られてくる無機系吸着剤を添加して、攪拌手段34により混合した後、膜ろ過処理部40において限外ろ過膜41により膜処理が施される。

【0043】

そして、当該限外ろ過膜41の膜処理により分離された汚染物のうち、透過液は難分解性物質の含有量が排出基準値以下であるので、外部に排出することができる。一方、濃縮物（逆洗水）は、後記する図3及び図4に示すように紫外線等の照射による光分解処理や、還元分解処理、酸化分解処理等の各種分解処理を施して無害化した後、廃棄されていくことになる。

なお、限外ろ過の逆洗水には、逆浸透膜ろ過の透過水を用いた場合には、光分解を阻害する重亜硫酸ナトリウム等の還元性物質が除かれているので、紫外線照射により分解能の高い分解処理がなされる。

【0044】

〔紫外線照射部50〕

また、図3は、本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法のもう一つの態様を実施する処理装置1bの模式図である。図3に示される処理装置1bは、還元剤物質投入部10、逆浸透膜処理部20、吸着剤添加部30、膜ろ過処理部40、及び紫外線照射部50を基本構成としており、前記した図1に示される処理装置に対して、紫外線照射部50が追加されており、図1に示される処理装置1の膜ろ過処理部40において限外ろ過膜41を透過しなかった濃縮物（逆洗水）の分解除去が必要とされる場合に適用されるものである。

なお、以下の説明では、既に前記した図1及び図2で説明した部分又は部材と同様な部材等については、同一符号を付して、その説明を省略している。

【0045】

すなわち、図3に示された処理装置1cを使用するには、前記した図1の処理装置1における還元剤物質投入部10、逆浸透膜処理部20、吸着剤添加部30、膜ろ過処理部40で処理がなされた後に、紫外線照射部50において、膜ろ過処理部40における限外ろ過膜41を通過しなかった濃縮物（逆洗液）を分解タンク51に送り出し、攪拌手段52により攪拌しながら、紫外線ランプ53により紫外線照射して、難分解性物質を分解除去する。この紫外線照射部50においては、紫外線による光分解の促進のために、促進剤タンク54からポンプ55を介して過酸化水素水を添加するようにしてもよい。

なお、吸着剤処理部30において適用される吸着剤として酸化チタンを用いた場合には、濃縮物中に酸化チタンが存在しているために、分解能の高い光分解処理がなされることになる。

そして、紫外線照射部50により処理された濃縮物のうち、液分となるものは排水と、固体分は排出固体として、それぞれ処分すればよい。

【0046】

更に、図4は、本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法の別の態様を実施する処理装置1cの模式図である。図4に表される処理装置1cは、吸着剤添加部30、膜ろ過処理部40、及び紫外線照射部50を基本構成としており、前記した図2に示される処理装置1aに対して、紫外線照射部50が追加されているものであり、図2に示される処理装置1aの膜ろ過処理部40において限外ろ過膜41を透過しなかった濃縮物（逆洗水）の分解除去が必要とされる場合に適用されるものである。

【0047】

従って、図4に示された処理装置1cを使用するには、前記した図2の処理装置1aにおける吸着剤添加部30、膜ろ過処理部40で処理がなされた後に、紫外線照射部50において、膜ろ過処理部40における限外ろ過膜41を通過しなかった濃縮物（逆洗液）を分解タンク51に送り出し、攪拌手段52により攪拌しながら、紫外線ランプ53により紫外線照射して、難分解性物質を分解除去する。この紫外線照射部50においては、紫外線による光分解の促進のために、促進剤タンク54からポンプ55を介して過酸化水素水を添加するようにしてもよい。

なお、吸着剤処理部 30 において適用される吸着剤として酸化チタンを用いた場合には、濃縮物中に酸化チタンが存在しているために、前記した図 3 に示す処理装置 1b と同様に分解能の高い光分解処理がなされることになる。

そして、これも前記した図 3 の態様と同様に、紫外線照射部 50 により処理された濃縮物のうち、液分となるものは排水と、固体分は排出固体として、それぞれ処分すればよい。

【0048】

前記した図 1 ないし図 4 では、逆浸透膜処理部 20 においては、重亜硫酸ナトリウムにより遊離塩素が中和された汚染水が、プレフィルター 21 を通過する例を示したが、当該プレフィルター 21 を通過させず、直接逆浸透膜 22 による分離処理を施すようにしてもよい。

また、膜ろ過処理部 40 におけるろ過膜として限外ろ過膜 41 を使用した例を示したが、これには限定されず、ナノフィルター膜、精密ろ過膜等を使用してもよい。

【0049】

前記した本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法は、汚染水に対して無機系吸着剤を添加して難分解性物質を当該吸着剤に吸着させた状態でろ過膜によりろ過処理するようにしているので、反応系中に酸化分解反応を含むこともなく、遊離塩素を中和した重亜硫酸塩等の還元剤を含む排水にも適用できる。また、含有される難分解性物質の性状に制限されず、効率よく低コストで難分解性物質を含む汚染水を無害化処理することができる方法を提供するものである。

【0050】

更には、あらかじめ難分解性物質を含有する汚染水を逆浸透膜に通過させて汚染水を分離処理した後、逆浸透膜を通過しなかった液分に対して無機系吸着剤を添加し、無機系吸着剤を添加した液分をろ過膜によりろ過する処理を含むようにすれば、逆浸透膜による分離処理と、限外ろ過膜等の膜ろ過処理を併用することにより、汚染水からの難分解性物質の除去をより効率的に行うことができる。

また、無機系吸着剤の添加量を軽減することができるとともに、廃棄物の低容化にも繋がることになる。そして、無機系吸着剤の添加量が少なくなるため、吸着剤を添加する工程や、その後の限外ろ過膜等の膜を用いた過工程における設備の小型化を図ることができる。

【0051】

そして、ろ過膜処理によってろ過膜を通過しなかった濃縮物に対して、紫外線等の光を照射することにより、濃縮物を分解処理するようにすれば、ろ過処理により除去できなかった難分解性物質についても可能な限り除去される。

【0052】

従って、本発明の難分解性有機ハロゲン化合物の処理方法により、各種の汚染物、例えば、工場排水、土壤浸出水、焼却炉解体工事等で発生する洗浄排水、洗煙排水、洗灰排水、写真排液、医療排液等の排水、排液等の汚染水を無害化処理することができる。

【実施例】

【0053】

以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例等の内容に何ら限定されるものではない。

なお、本実施例において、「ダイオキシン類」とは、ハロゲン化ジベンゾジオキシン類、ハロゲン化ジベンゾフラン類、及びコプラナー PCB 類の総和のことを総称したものである。

【0054】

〔実施例 1〕

図 1 に示した処理装置を用いて、ダイオキシン類を含有する汚染水の無害化処理を行った。

(A) 逆浸透圧膜による処理：

ダイオキシン類を含有する汚染水（ダイオキシン類濃度 6300 pg-TEQ/L 、遊離塩素濃度 50 mg/L ）に対して、重亜硫酸ナトリウムを遊離塩素量の3倍量である 150 mg/L になるように攪拌下添加した。

【0055】

この重亜硫酸ナトリウムを添加した汚染水（電気伝導度 $3000 \mu\text{S/cm}$ ）をプレフィルターを通過させて大きな懸濁物質を除去した後、脱塩率が95%以上の逆浸透膜にて膜処理を施した。なお、この逆浸透膜処理においては、逆浸透膜を透過しなかった液分の一部をプレフィルターを通過した汚染水に対して合わせて再度逆浸透膜に供給するが、当該液分の電気伝導度を汚染水の3倍以下である $9000 \mu\text{S/cm}$ 以下に調整して運転した。透過液のダイオキシン類濃度は、 1.9 pg-TEQ であり、排出基準値（ 10 pg-TEQ/L ）以下であった。

【0056】

(B) 無機系吸着剤の添加／限外ろ過膜による膜処理：

次に、逆浸透膜を透過しなかった液分（ダイオキシン類濃度 3000 pg-TEQ/L ）に対して、無機系吸着剤である酸化チタンを 10 ppm 添加し、攪拌混合した後、分画分子量15万の限外ろ過膜を通過させることにより膜ろ過処理した。なお、この限外ろ過膜による膜ろ過処理においては、前記した(A)逆浸透膜処理による処理により得られた透過水に対して次亜塩素酸を 3 ppm 添加したものを逆洗浄水として、60分に1回、限外ろ過膜透過水量の4倍量の水で限外ろ過膜を洗浄するようにした。限外ろ過膜を通過した透過液のダイオキシン類濃度は、 0.65 pg-TEQ/L と排出基準値（ 10 pg-TEQ/L ）以下であった。

そして、逆浸透膜透過液と限外ろ過膜透過液は合わせて、排水水とした（ダイオキシン類濃度は 1.5 pg-TEQ/L ）。

【0057】

[比較例1]

実施例1の工程(A)において、逆浸透膜ろ過を通過しなかった液分のうちプレフィルターを通過した汚染水に対して合わせて再度逆浸透膜に供給するようにするとともに、当該液分の電気伝導度を汚染水の約3.3倍である $10000 \mu\text{S/cm}$ になるようにし、残りの条件を実施例1と同様な方法を用いて、ダイオキシン類を含有する汚染水の処理を行った。限外ろ過膜通過後の透過液のダイオキシン類濃度は 30 pg-TEQ/L であり、排水基準値（ 10 pg-TEQ/L ）以上であった。

【0058】

[比較例2]

実施例1の工程(A)により得られた逆浸透膜を通過しなかった液分に対して、無機系吸着剤である酸化チタンを 10 ppm 添加し、攪拌混合した後、限外ろ過膜による膜ろ過処理を行うかわりに1時間紫外線を照射した。紫外線照射後の液分のダイオキシン類濃度は 2600 pg-TEQ/L であり、排出基準値（ 10 pg-TEQ/L ）以上であった。重亜硫酸ナトリウムが存在するため分解されていないものと考えられる。

【0059】

[実施例2]

次に、図2に示した処理装置を用いて、ダイオキシン類を含有する汚染水の無害化処理を行った。

ダイオキシン類を含有する汚染水（ダイオキシン類濃度 3000 pg-TEQ/L ）に対して、無機系吸着剤である酸化チタンを 100 ppm 添加し、攪拌混合した後、分画分子量が150000の限外ろ過膜で膜ろ過処理した。なお、限外ろ過膜処理においては、実施例1で得られた逆浸透膜処理の透過水に対して、次亜塩素酸を 3 ppm 添加して逆洗浄水として、60分に1回、限外ろ過膜透過水量の4倍量の水で限外ろ過膜を洗浄するようにした。限外ろ過膜を通過した透過液のダイオキシン類濃度は 0.05 pg-TEQ/L であり、排出基準値（ 10 pg-TEQ/L ）以下であった。

【0060】

[比較例 3]

実施例 2 において無機系吸着剤である酸化チタンを添加せず、残りの条件を実施例 1 と同様な方法を用いて、ダイオキシン類を含有する汚染水の処理を行ったところ、限外ろ過膜通過後のダイオキシン類濃度は 17 pg-TEQ/L で排水基準値 (10 pg-TEQ/L) 以上であった。

これより、限外膜ろ過による膜ろ過処理だけでは、ダイオキシン類の除去が不十分であることが確認できた。

【0061】

[実施例 3]

実施例 1 の限外ろ過膜における濃縮物（逆洗水：ダイオキシン類濃度 12000 pg-TEQ/L ）に対して、図 3 の処理装置における紫外線処理部 50 を用いて紫外線照射を 24 時間行ったところ、紫外線照射後の懸濁液のダイオキシン類濃度は 600 pg-TEQ/L であった。

これにより、限外ろ過膜を通過しなかった濃縮物に対して紫外線照射を行うことにより当該濃縮物の無害化を図ることができることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明は、例えば、焼却炉解体工事排水や産業排水や土壌浸出水等の汚染水に含まれるダイオキシン類等の難分解性物質を除去して無害化することができる処理方法として広く利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図 1】 本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法の一態様を実施する処理装置の模式図である。

【図 2】 本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法の他の態様を実施する処理装置の模式図である。

【図 3】 本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法のもう一つの態様を実施する処理装置の模式図である。

【図 4】 本発明の難分解性物質を含有する汚染水の処理方法の別の態様を実施する処理装置の模式図である。

【符号の説明】

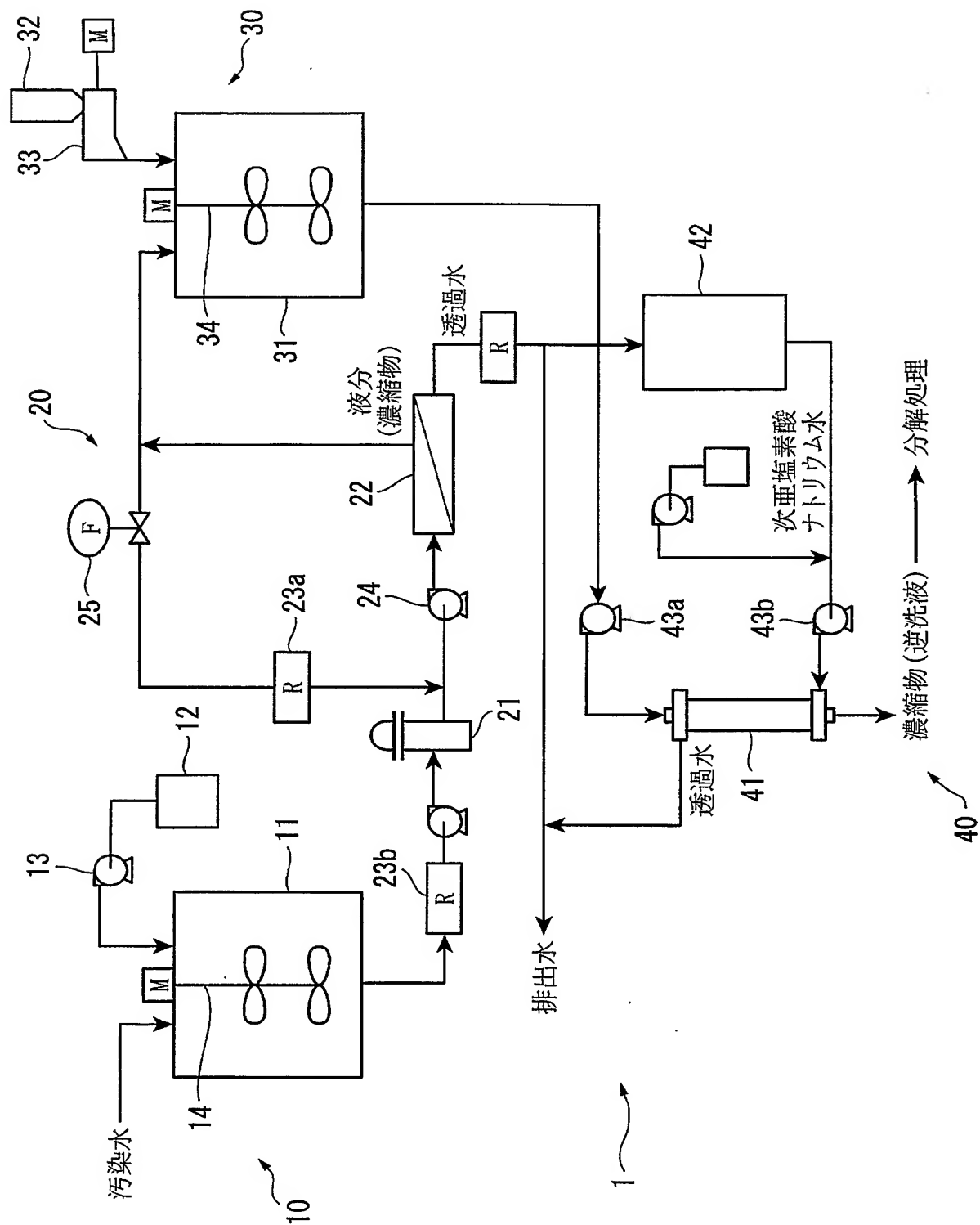
【0064】

- 1, 1a, 1b, 1c…処理装置
- 10…還元性物質投入部
- 11…投入タンク
- 12…還元性物質供給部
- 13…ポンプ
- 14…攪拌手段
- 20…逆浸透膜処理部
- 21…プレフィルター
- 22…逆浸透膜
- 23a, 23b…電気伝導度計
- 24…ポンプ、25…流量調節弁
- 30…吸着剤添加部
- 31…処理タンク
- 32…吸着剤供給部
- 33…フィーダー
- 34…攪拌手段
- 40…膜ろ過処理部
- 41…ろ過膜（限外ろ過膜）

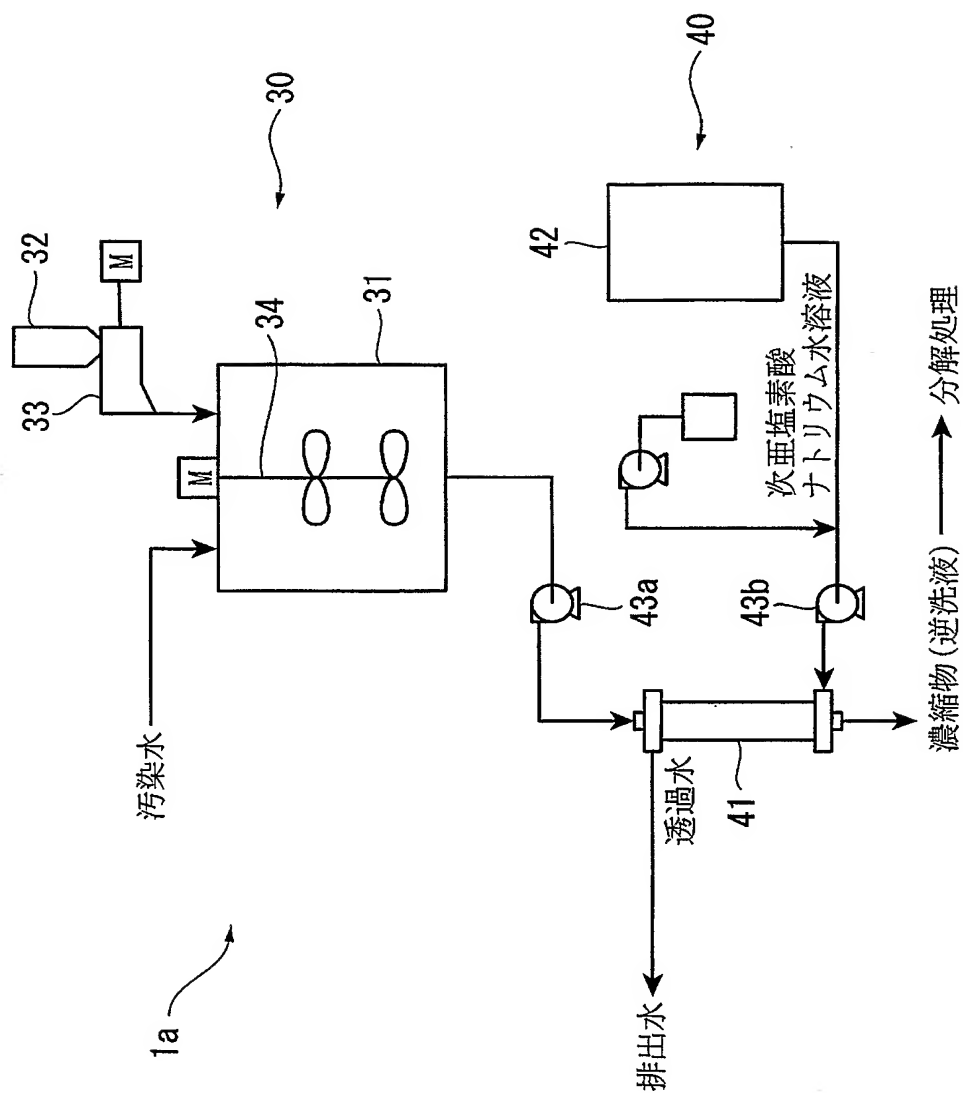
4 2 …逆洗水タンク
4 3 a , 4 3 b …ポンプ
5 0 …紫外線照射部
5 1 …分解タンク
5 2 …攪拌手段
5 3 …紫外線ランプ
5 4 …促進剤タンク
5 5 …ポンプ

【書類名】 図面

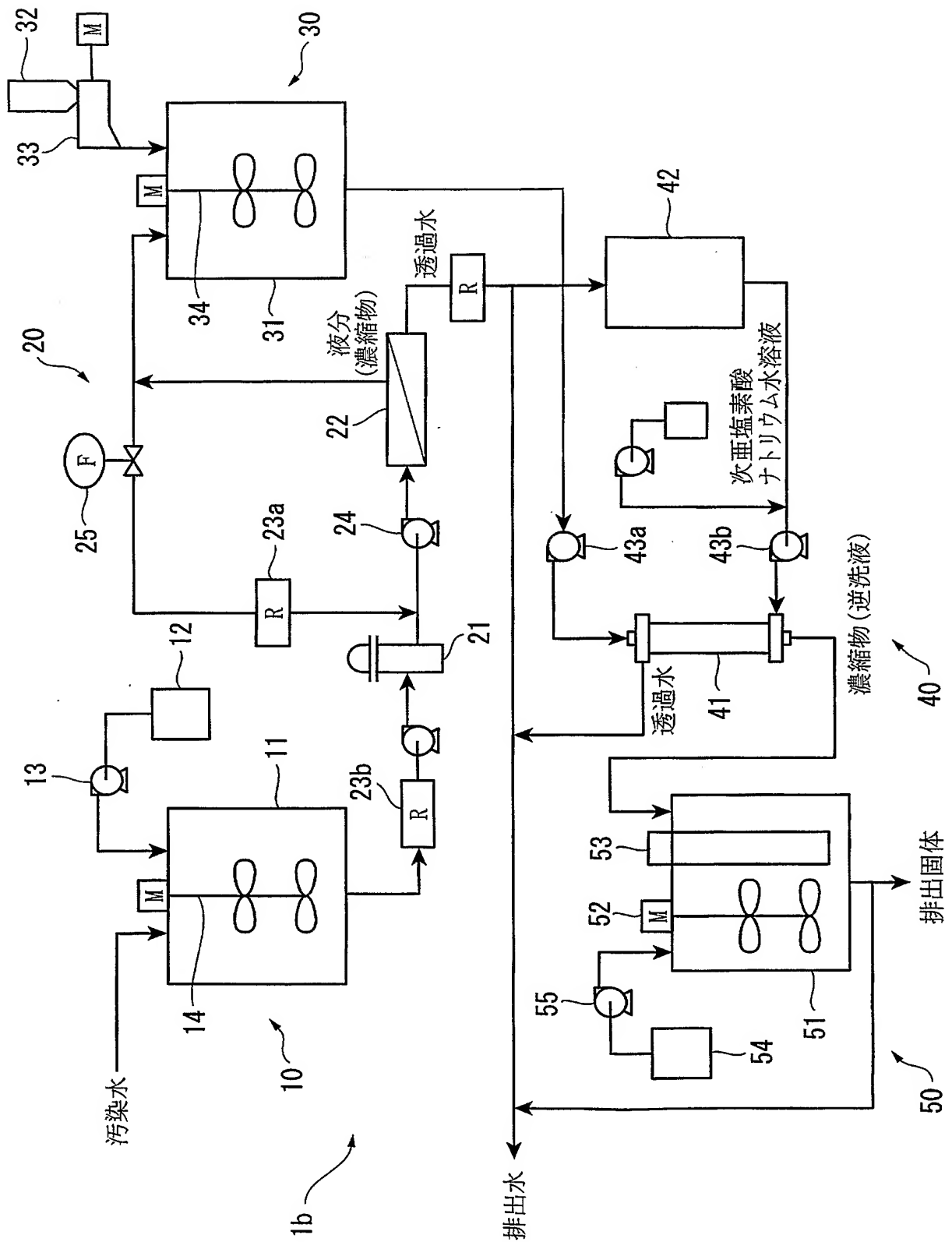
【図 1】



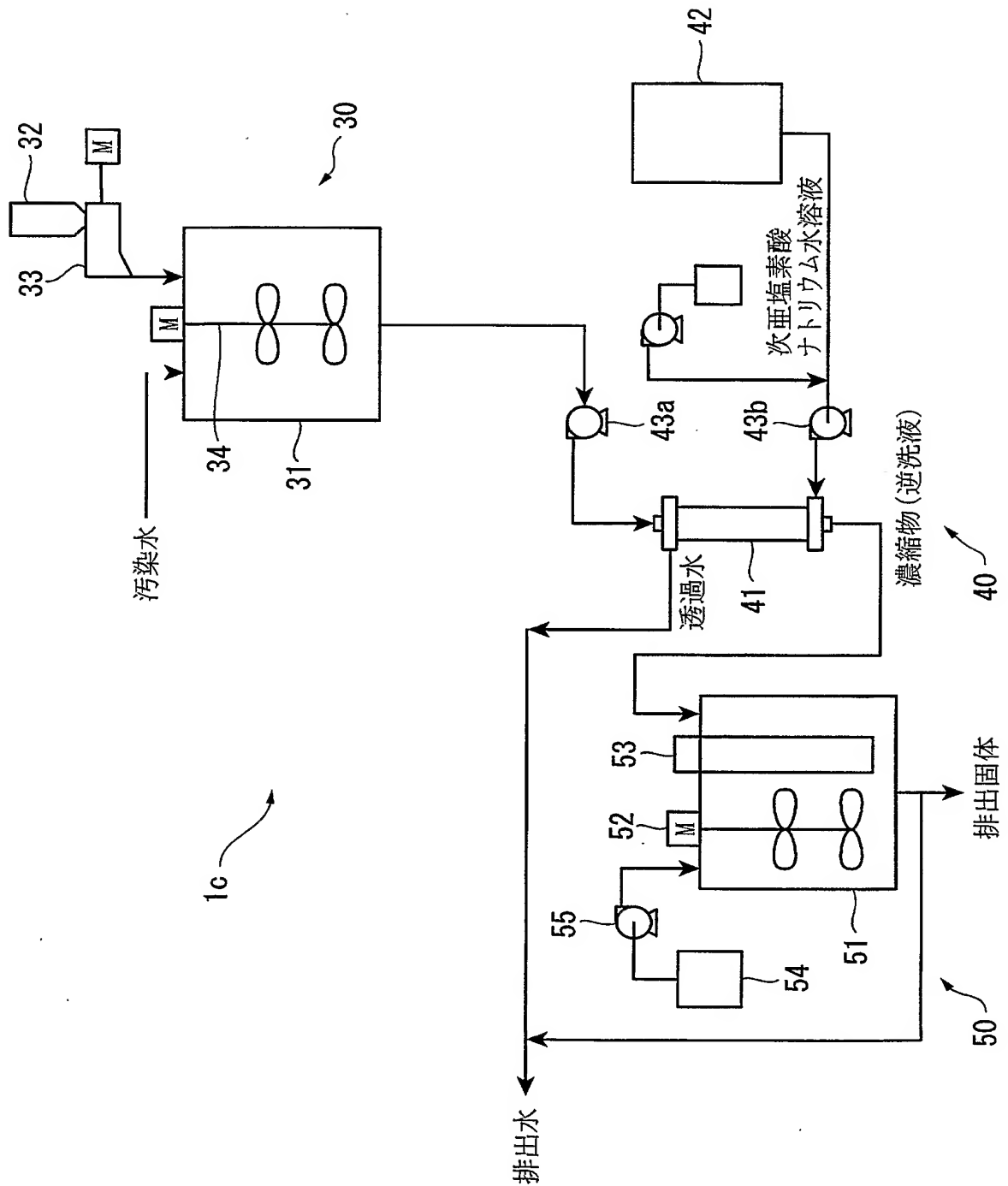
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 焼却炉解体工事排水や産業排水や土壌浸出水等の汚染水に含まれるダイオキシン類等の難分解性物質を除去して無害化するにあたり、重亜硫酸塩等の還元性物質を含む排水にも適用できるとともに、含有される難分解性物質の性状に制限されず、効率よく低コストで無害化することが可能な難分解性物質を含有する汚染水の処理方法を提供すること。

【解決手段】 難分解性物質を含有する汚染水に対して無機系吸着剤を添加し、当該無機系吸着剤を添加した汚染水をろ過膜 41 によりろ過する処理を含むことを特徴とする難分解性物質を含有する汚染水の処理方法であり、必要により、汚染水を逆浸透膜 22 に通過させて汚染水を分離処理した後に、当該逆浸透膜 22 を通過しなかった液分に対して、無機系吸着剤を添加するようにしてもよい。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 1 3 8 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 1 3 8 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 4 1 5 2 6 2 0]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 8 月 1 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

氏 名

ダイセン・メンブレン・システムズ株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 1 3 8 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 4 0 2 9 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市阿倍野区松崎町 2 丁目 2 番 2 号

氏 名

株式会社奥村組